

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-117334

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

(51) Int. Cl. ⁴

COSF222/40

210/00

識別記号

MNE

MJR

7242-4J

9053-4J

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 (全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-303911

(22) 出願日 平成3年(1991)10月24日

(71) 出願人 000003300

東ソ-株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 雪岡 聡

三重県四日市市別名3丁目10-4

(72) 発明者 玉井 良則

三重県四日市市羽津乙129番地

(72) 発明者 石川 典行

三重県四日市市別名3丁目4-1

(54) 【発明の名称】 マレイミド系共重合体及びそれからなる光学材料

(57) 【要約】

【目的】 透明かつ低複屈折性で、耐熱性、表面硬度及び機械的強度に優れた光学材料を提供する。

【構成】 少なくとも1種類以上のN-フェニル置換マレイミド単位 (I)、少なくとも1種類以上のN-アルキルマレイミド単位 (II) 及びα-オレフィン単位 (III) からなる共重合体であり、共重合組成が (I) + (II) が30~98モル%、(III) が70~2モル%で、(I)/(II) のモル比が10/0~1/99であって、ポリステレン換算の重量平均分子量が 1×10^5 以上 5×10^6 以下であるマレイミド系共重合体。

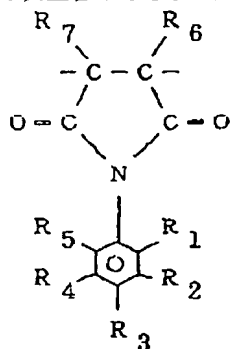
(2)

特開平5-117334

2

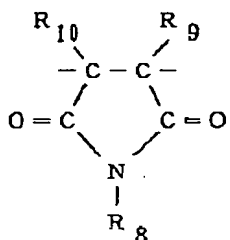
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)で表される少なくとも1種類以上のN-フェニル置換マレイミド単位、下記的一般式(II)で表される少なくとも1種類以上のN-アルキルマレイミド単位及び一般式(III)で表される α -オレフィン単位からなる共重合体であり、共重合



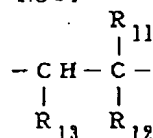
(I)

【化2】



(II)

【化3】



(III)

(ここでR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀は、各々水素、ハロゲン系元素、カルボン酸または炭素数1～8の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、R₁₁、R₁₂、R₁₃は、各々水素または炭素数1～6のアルキル基を示す)

【請求項2】 請求項1に記載の共重合体からなることを特徴とする光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、N-置換マレイミド- α -オレフィン系共重合体及びそれからなる透明かつ低複屈折性で、耐熱性及び表面硬度などに優れた光学材料に関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来、光学材料としては一般にガラスが用いられてきたが、近年、生産性、軽量化、コストなどの点から高分子材料が用いられるようになってきた。

【0003】 この様な材料として、ポリメタクリル酸メ

組成が(Ⅰ)+(Ⅱ)が30～98モル%、(Ⅰ)/(Ⅱ)が70～2モル%で、(Ⅰ)/(Ⅱ)のモル比が100/0～1/99であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 1×10^5 以上 5×10^6 以下であるマレイミド系共重合体。

【化1】

チル(以下PMMAと略記する)及びポリカーボネート(以下PCと略記する)が用いられている。

【0004】 しかし、PMMAは光学特性に優れたもののガラス転移温度(T_g)が100℃付近のため、耐熱性が不充分であり使用に制限を受ける。

【0005】 一方、PCはT_gが140℃付近と比較的高い耐熱性を示すが、光学特性、特に複屈折が大きくPMMAに比べて劣り、また表面硬度が低く傷つきやすい、耐候性が悪い、成形性が悪いなどの問題点がある。

【0006】 これまでマレイミド系単量体の単独重合で得られる重合物は、T_gは高いものの機械的強度が弱く脆いあるいは着色するといった欠点があり、高分子材料としては不十分な物しか得られていない。そこでマレイミド系単量体はアクリル系樹脂やスチレン系樹脂の耐熱性付与といった観点からメタクリル酸メチルやスチレンとの共重合が検討されてきているが、光学材料用途としては透明性すなわち光線透過率、着色及び複屈折の問題から必ずしも満足のもののが得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、透明かつ低複屈折性で、耐熱性、表面硬度及び機械的強度に優れた光学材料を提供するものである。

【0008】

30

40

50

(3)

特開平5-117334

3

4

【課題を解決する手段】本発明者らは、この問題に鑑み鋭意検討した結果、少なくとも1種類以上のN-置換マレイミド単量体とオレフィン系単量体との共重合で得られる共重合体が、上記の目的を満たすことを見いだし本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式(1)もしくは一般式(11)で示される化合物の少なくとも1種からなる構成単位が共重合体全体の30~98モル%、一般式(111)で示される化合物の少なくとも1種からなる構成単位が共重合体全体の70~2モル%であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^4 以下である樹脂であることを特徴とする優れた透明性、耐熱性、表面硬度及び機械強度を有する共重合体及びそれからなる光学材料に関する。

【0010】本発明の共重合体の構成単位(1)を与える化合物としては、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2-エチル)フェニルマレイミド、N-(2-イソプロピル)フェニルマレイミド、N-(3-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-エチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-エチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)マレイミド、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジクロロフェニル)マレイミド、N-(2-ブロモフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)マレイミド、N-(2,4-ジメチルフェニル)マレイミド、パラトリルマレイミドなどが挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて重合に用いることができ、それらの比率は限定されるものではない。

【0011】このうち特に2-モノ置換及び2,6-ジ置換のフェニルマレイミドが透明性、着色性等の観点及び後述するような低屈折性の材料設計の点で優れるので好ましい。

【0012】さらに本発明の目的を損なわない程度に上記のフェニルマレイミド類のほかに一般式(11)で示したN-アルキル置換マレイミド類から与えられる単位を共重合しても差支えない。

【0013】この単位を与える化合物としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-i-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、

N-シクロブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルシトラコンイミドなどのN-アルキル置換マレイミド類などが挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて重合に用いることができ、それらの比率は限定されるものではない。

【0014】さらに、構成単位(111)を与える化合物としては、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン及び1-ヘキセン等のオレフィン類などが挙げられ、このうち1,2-ジ置換オレフィン、特にイソブテンが好ましく用いられる。また、これらのオレフィン類は1種または2種以上組み合わせて重合に用いることができ、それらの比率は限定されるものではない。

【0015】本発明の構成単位(1)+(11)の含有量は、共重合体全体の30~98モル%であり、40~75モル%が好ましく、特に50~70モル%が好ましい。構成単位(1)+(11)が98モル%を越える場合には生成する樹脂は脆くなり、また30モル%未満では樹脂の耐熱性が低下するため好ましくない。

【0016】また必要ならば、本発明の目的を損なわない範囲で、共重合体に他のビニル系単量体を共重合させることができる。

【0017】他のビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、1,3-ブタジエン、イソブレン及びこれらのハロゲン置換誘導体、メタクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、アクリロニトリルより選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。

【0018】これら単量体の重合は公知の重合法、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法のいずれでも採用可能であるが、溶液重合法が特に好ましい。

【0019】本発明によるマレイミド系共重合体は、透明性に優れかつ高い屈折率を有し、黄色度(YI)や複屈折が小さいので光学材料として好ましく用いられる。

【0020】一般に置換基としてベンゼン環のようなフェニル基あるいはハロゲン系元素を構成単位に導入することにより、各種の光学用途の要求に応じた屈折率を具現化することができ、本発明の光学材料においてもその例外ではない。

【0021】従って、本発明においても共重合体中にフェニル基を導入し、その含有量を制御することにより屈折率を1.49から1.63まで変化させることができ

40

50

(4)

特開平5-117334

5

6

る。

【0022】複屈折の低減化方法については、これまで J. Appl. Polym. Sci. (13), 2541, 1969, Plastic und Kautschuk, (29), 618, 1982, 特開昭61-108617号公報等には正及び負の複屈折を有する2種類以上の重合体あるいは単量体を適当な組成でブレンドあるいは共重合し、見掛け複屈折を相殺する方法が記載されている。例えば上述の記載によれば、正の複屈折を有する重合体として、芳香族環を主鎖に有するポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルイミドなど、また非芳香族系としてはポリN-アルキル置換マレイミドなどが開示されている。

【0023】一方、負の複屈折を有する重合体については、非芳香族系としてポリメタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸高級アルキルエステルポリマー、ポリ4-ビニルピリジン、ポリβ-ビニルナフタリンの他に、例えばベンゼン環を側鎖に含むような単量体から構成されるポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリN-フェニル置換マレイミドなどが開示されている。

【0024】しかしながら、これらのようなベンゼン環を側鎖に含む単量体については分子鎖軸の方向とベンゼン環のなす角度が重要であって、必ずしも特開昭61-108617号公報に記載されているようなポリスチレンやポリフェニルマレイミドが常に負の複屈折の値を取るとは限らない。たとえばポリスチレンの場合、側鎖であるベンゼン環が分子鎖軸と平行方向にあるときは正の、また垂直方向にあるときは負の複屈折を有することが“高分子の固体物性Ⅱ”共立出版やPolym. Rep. Jpn., (38), 10, 3539, 1989等の文献によって理論的かつ実験的に示されている。

【0025】従って、フェニルマレイミド系ポリマーについても同様のことが言え、ベンゼン環に置換基がなくマレイミド環とベンゼン環がほぼ平行方向にあるときは正の、またベンゼン環の適当な位置に置換基を導入し、立体障害によって例えばマレイミド環とベンゼン環がほぼ垂直方向なるように側鎖のコンフォメーションを制御すれば負の複屈折の値を有することが期待される。

【0026】事実、特開昭61-108617号公報の記載に反してポリN-フェニル置換マレイミドは正の、ポリN-(2-メチルフェニル)マレイミド、ポリN-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミドは負の複屈折の値を有することが発明者らの詳細な検討によって明らかとなった。また、半経験的分子軌道法(AM1, J. J. P. Stewart, QCPE #455)を用いて、側鎖コンフォメーションを決定したところ、最安定コンフォメーションにおいてマレイミド環とベンゼン環のなす角がポリN-フェニル置換マレイミドでは30°、ポリ(2-メチルフェニル)マレイミドでは65°、ポリ(2,6-ジエチルフェニル)マレイミドでは83°であることが明らかになった。また、同種法を用いて単量体単位に分極率異方性を計算したところ、ポリN-フェニル置換マレイミドでは正の値、ポリ(2-メチルフェニル)マレイミド及びポリ(2,6-ジエチルフェニル)マレイミドでは負の値を示すことが明らかとなり、実験を裏づける結果となった。従って、これらの負の複屈折を有する単量体と正の複屈折を有するオレフィン系単量体とを共重合することによって見掛け複屈折が低減され、しかもオレフィン鎖の導入により機械的強度やその他の物性に優れた高分子材料を得ることができ

ることを見出した。

【0027】さらに少なくとも2種類以上のアルキル置換及びフェニル置換のマレイミド系単量体を複数以上組み合わせ、オレフィン系単量体と共重合しても差し支えない。

【0028】例えばそれらの組み合わせとしては、N-メチルマレイミド/N-メチルフェニルマレイミド/イソブテン、N-メチルマレイミド/N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド/イソブテン、N-シクロヘキシルマレイミド/N-メチルフェニルマレイミド/イソブテン、N-シクロヘキシルマレイミド/N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド/イソブテン、N-エチルマレイミド/N-メチルフェニルマレイミド/イソブテン、N-エチルマレイミド/N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド/イソブテンなどの組み合わせが好ましい。フェニル置換のマレイミド系単量体同志の組み合わせとしては、N-フェニルマレイミド/N-メチルフェニルマレイミド/イソブテン、N-フェニルマレイミド/N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド/イソブテンなどが好ましい。

【0029】なお、本発明において得られる樹脂には必要に応じてヒンダードフェノール、有機リン酸エステルのような酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線安定剤、各種潤滑剤、染料などを添加しても良い。

【0030】さらに本発明の樹脂には、必要に応じてこれと相溶可能な他の樹脂や屈折率差が0.02以内の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーもしくは固形あるいは液状ゴムを混合することでもできる。

【0031】さらに本発明の樹脂には、その光学特性を維持しながら機械特性を向上させるために、必要に応じて樹脂と実質的に等しい屈折率を有する無機充填剤を混合して使用することもできる。

【0032】このような充填剤は、その屈折率から適宜選択することができるが、例えばケイ素とアルミニウムの酸化物を主成分とするアルミノケイ酸ガラスからなるガラス繊維(通称Eガラス繊維)、パウダー、ペースト、マイクロビーズ、マイクロロッド、マイクロディスク等が挙げられる。

【0033】さらに本発明の樹脂には、必要に応じてこれと相溶可能な他の樹脂や屈折率差が0.02以内の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーもしくは固形あるいは液状ゴムを混合することでもできる。

【0034】さらに本発明の樹脂には、必要に応じてこれと相溶可能な他の樹脂や屈折率差が0.02以内の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーもしくは固形あるいは液状ゴムを混合することでもできる。

【0035】さらに本発明の樹脂には、必要に応じてこれと相溶可能な他の樹脂や屈折率差が0.02以内の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーもしくは固形あるいは液状ゴムを混合することでもできる。

【0036】このような充填剤は、その屈折率から適宜選択することができるが、例えばケイ素とアルミニウムの酸化物を主成分とするアルミノケイ酸ガラスからなるガラス繊維(通称Eガラス繊維)、パウダー、ペースト、マイクロビーズ、マイクロロッド、マイクロディスク等が挙げられる。

50

(5)

特開平5-117334

7

【0033】本発明の樹脂を成形する方法としては、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、スピンキャスト法等の通常の成形方法が挙げられる。

【0034】得られた成形品は、光学レンズ、光ファイバー、光ディスク及び光カードの基板、プリズム、自動車用レンズ類、信号用レンズ類、照明部品等の分野へ用いることができる。

【0035】光学レンズとしては、コンパクトディスクレンズ、ビデオ用レンズ、カメラ用レンズ等の球面、非球面レンズ類、メガネレンズ等が挙げられ、本発明の光学材料は、例えばこれらのレンズ類として要求される光線透過率が80%以上、好ましくは90%以上であり、屈折率が1.49以上、好ましくは1.50以上であり、アッペ数35以上、好ましくは45以上であり、ガラス転移温度が100℃以上、好ましくは120℃以上、特に好ましくは140℃以上であり、線膨張係数が $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、好ましくは $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下であり、表面硬度がH以上の特性も満足し得るものとなる。

【0036】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0037】生成した共重合体の重量平均分子量は、GPC（東ソー（株）製HLC-802A）を用いてポリスチレン換算により求めた。

【0038】生成した共重合体のT_gは、（株）セイコー電子製DSC200を用いて、窒素中、10℃/min.の昇温速度で測定した。

【0039】光線透過率は、ASTM 1716に準拠して、また、屈折率はアッペ屈折率計を用いて測定した。

【0040】生成した共重合体の複屈折は、溶融状態の光弾性係数、すなわちみかけの複屈折を応力で除した値を用いて検討した。光弾性係数の測定にはオーク製作所（株）製のオプトレオメーター、モデルHRS-100を使用した。40×10×0.4mmの熱プレス試験片をT_g+20℃で真空中で24時間熱処理して配向を除いた後、T_g+30℃において一軸延伸時の光弾性係数を測定した。

【0041】実施例1

攪拌機、窒素導入管、イソブテン導入管、温度計及び脱気管の付いた11オートクレーブに、N-（2-メチルフェニル）マレイミド129.4g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.51g及びトルエン400mlを仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン228mlを仕込み、60℃で8時間重合を行った。

【0042】反応内容物を過剰のメタノールに注ぎ共重合体を析出させ、濾過することにより共重合体を分離した。トルエン/メタノール系で再沈殿精製後、減圧下6

8

0℃で24時間乾燥した。収量は160gであった。

【0043】得られた共重合体の重量平均分子量は280000であり、元素分析の結果より共重合体中のマレイミド単位は50モル%であった。

【0044】実施例2

実施例1に記載の反応器にN-（2-メチルフェニル）マレイミド130.6g、パーブチルネオデカネート0.24g及びトルエン500mlを仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン284.5mlを仕込み、60℃で5時間重合を行った。

【0045】得られた共重合体の収量は160gであった。得られた共重合体の重量平均分子量は240000であり、再沈殿により精製したサンプルの元素分析の結果より、生成した共重合体中のマレイミド単位は50モル%であった。

【0046】実施例3

実施例1に記載の反応器にN-（2,6-ジエチルフェニル）マレイミド80.9g、N-メチルマレイミド39.2g、パーブチルネオデカネート0.24g及びトルエン500mlを仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン284.5mlを仕込み、60℃で5時間重合を行った。

【0047】得られた共重合体の収量は152gであった。得られた共重合体の重量平均分子量は270000であり、再沈殿により精製したサンプルの¹H-NMR測定及び元素分析の結果より、生成した共重合体中のN-（2,6-ジエチルフェニル）マレイミド単位とN-メチルマレイミド単位の比率は1/1（モル比）であり、共重合体中のマレイミド単位は50モル%であった。

【0048】実施例4

実施例1に記載の反応器にN-（2-メチルフェニル）マレイミド106g、N-メチルマレイミド16g、パーブチルネオデカネート0.24g及びトルエン500mlを仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン284.5mlを仕込み、60℃で5時間重合を行った。

【0049】得られた共重合体の収量は155gであった。得られた共重合体の重量平均分子量は270000であり、再沈殿により精製したサンプルの¹H-NMR測定及び元素分析の結果より、生成した共重合体中のN-（2-メチルフェニル）マレイミド単位とN-メチルマレイミド単位の比率は4/1（モル比）であり、共重合体中のマレイミド単位は50モル%であった。

【0050】実施例5

実施例1に記載の反応器にN-フェニルマレイミド122.9g、パーブチルネオデカネート0.24g及びトルエン500mlを仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン284.5mlを仕込み、60℃で5時

40

50

(6)

特開平5-117334

9

10

間重合を行った。

【0051】得られた共重合体の収量は151gであった。得られた共重合体の重量平均分子量は300000であり、再沈殿により精製したサンプルの元素分析の結果より、生成した共重合体中のマレイミド単位は50モル%であった。

(株)製を用いた。PMMAのガラス転移温度は105℃であった。その他光学物性の値を表1に示した。

【0053】比較例2

比較例として、PC(バンライトAD9000TG;帝人化成(株)製)を用いた。PCのガラス転移温度は141℃であった。その他光学物性の値を表1に示した。

【0052】比較例1

比較例として、PMMA(アクリペット;三菱レイヨン

【0054】

【表1】

	光線透過率 (%)	光弾性係数C $\times 10^{12} (\text{cm}^2 / \text{dyne})$	屈折率	ガラス転移 温度(℃)
実施例1	92	-160	1.550	204
実施例2	92	-12	1.564	209
実施例3	92	+40	1.543	177
実施例4	92	+30	1.557	197
実施例5	89	+30	1.574	190
比較例1	92	-6	1.491	105
比較例2	88	+700	1.585	141

【0055】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の共重合体は透明であり、かつ低屈折性を有し、さらに耐熱性、炭

面硬度及び機械的強度に優れたものである。従って、本発明の共重合体は光学材料として有用なものである。